

УДК 546.422.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОШКАХ СУХОГО МОЛОКА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Г.В.Пашкова, Т.Н.Гуничева
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А,
daw83@mail.ru

Поступила в редакцию 14 февраля 2007 г.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения 17 элементов в порошках сухого молока. Основными достоинствами методики являются простота пробоподготовки, не требующей разложения и растворения проб, возможность использования для градуировки стандартных образцов растительных материалов и отсутствие ограничений на жирность молока. Для оценки качества получаемых РФА результатов были привлечены литературные данные пламенной и электротермической атомной абсорбции, а также парные корреляции между содержанием отдельных минеральных компонентов в молоке. Иллюстрируется перспективность использования результатов РФА порошков сухого молока для многоплановых интерпретаций в биогеохимии окружающей среды.

Ключевые слова: коровье молоко; Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr; РФА.

Пашкова Галина Валерьевна – аспирант, инженер первой категории лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: неdestructивный РФА биологических материалов растительного и животного происхождения. Автор 13 публикаций.

Гуничева Татьяна Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: неdestructивный РФА компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 185 научных работ.

Введение

Высокая биологическая ценность молока обусловлена своеобразием биохимического состава и физических свойств. Поэтому среди продуктов питания оно занимает особое место. Наличие почти всех основных веществ: воды, белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, витаминов, делает молоко незаменимым, прежде всего для детского организма. Компонентный состав молока варьирует в значительных пределах. Сумма содержаний неорганических компонентов изменяется от 0,6 до 0,8 % и напрямую зависит от окружающей среды (состава почвы, воды, атмосферы), времени года, рациона кормления животного, его породы и физиологических особенностей [1, 2]. Средние составы коровьего молока: цельного, сухого обезжиренного и не обезжиренного, представлены в табл. 1; диапазоны содержания для ряда элементов и данные по формам их соединений в молоке – в табл. 2. Последние данные взяты из [2-4]. Загрязнение окружающей среды вследствие антропогенного воздействия, вовлечение токсичных веществ в био-

геохимические циклы, накопление токсичных элементов в кормах, органах и тканях животных неизбежно приводят к загрязнению молочных продуктов и снижению их пищевой ценности.

Таблица 1

Средний состав цельного коровьего молока, сухого обезжиренного и необезжиренного молока, % мас.

| Составная часть | Молоко | Сухой остаток | |
|----------------------|----------------|----------------|--------------|
| | | необезжиренный | обезжиренный |
| Вода | 87 (85,5-88,3) | - | - |
| Молочный жир | 3,9 (2,8-6) | 30 | - |
| Лактоза | 4,8 (4,5-5,2) | 37 | 53 |
| Белки | 3,3 (2,9-4) | 25 | 36 |
| Минеральные вещества | 0,65 (0,6-0,8) | 5 | 7 |

Примечание. В скобках приведены возможные диапазоны содержания компонентов

В настоящее время уровень токсичности молочных продуктов (начальных и конечных) становится законодательно инспектируемым, а аналитические данные об их элементном составе всё чаще привлекаются для интерпретации транспорта элементов в сопряженных средах. Решение таких задач становится возможным при задействовании экспрессного и многоэлементного метода анализа, метрологические характеристики которого позволят фиксировать изменение элементного состава порошков молока. В данном сообщении излагается методика экспрессного определения содержания 17 элементов в порошках сухого молока рентгенофлуоресцентным методом (РФА). Основным преимуществом методики является анализ образца без его предварительной обработки, в частности озоления, которые обычно сопровождаются значимыми систематическими погрешностями [5, 6].

Таблица 2

Содержание и формы соединений ряда элементов в цельном молоке

| Элемент | Диапазон содержания в 1 л молока | Формы соединений |
|---------|----------------------------------|---|
| Ca | 1100-1300 мг/л | Казеинаты (22-25 %); фосфаты, цитраты кальция и магния, в составе оболочек шариков жира. |
| Mg | 90-140 мг/л | |
| P | 900-1000 мг/л | Фосфаты металлов (63-66 %); органические соединения (казеин, фосфолипиды, коферменты, нуклеиновые кислоты и т.д.) |
| S | 260-350 мг/л | Главным образом в составе белков |
| Na | 350-900 мг/л | Хлориды, фосфаты, цитраты, казеинаты, в составе оболочек шариков жира. |
| K | 1100-1700 мг/л | |
| Cl | 900-1100 мг/л | Хлориды металлов |
| Fe | 300-600 мкг/л | Компонент фермента ксантиноксидазы оболочек шариков жира (28-59 %), казеина, лактоферрина, трансферрина. |
| Zn | 2000-6000 мкг/л | Компонент казеина, сывороточных белков, оболочек шариков жира, ферментов и гормонов |
| Cu | 100-600 мкг/л | В составе специфического белка оболочек шариков жира (5-25%), казеина, В-лактоглобулина, лактоферрина |
| Al | 460-810 мкг/л | В составе казеина и сывороточных белков |
| Mn | 20-50 мкг/л | В составе ферментов, сывороточных белков |

Эксперимент

Инструментарий

Интенсивности излучений аналитических линий и фона измеряли на рентгеновском с волновой дисперсией спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия) в вакуумном режиме. Для измерения интенсивностей были выбраны следующие условия: ток рентгеновской трубки 40 мА; напряжение для Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca – 30 кВ, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr – 50 кВ. Время одного измерения интенсивности излучения не менее 10 с и не более 60 с. Исчерпы-

вающая информация об условиях возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции в спектрометре S4 Pioneer для излучений каждого из перечисленных элементов содержится в [7].

Пробоподготовка

Сотрудниками лаборатории проблем геохимического картирования и мониторинга Института геохимии СО РАН были отобраны 40 проб молока различной жирности в Осинском, Баяндаевском, Эхирит-Булагатском и Черемховском районах Иркутской области. С учетом места отбора и процентного содержания молочного жира

пробы были объединены в 3 группы: обезжиренного и цельного молока, отобранные в сельскохозяйственной зоне (Усть-Ордынский округ), и цельного молока, отобранные в техногенной зоне (г. Свирск, Хомутово).

Таблица 3

Погрешности воспроизводимости измерений и пробоподготовки для излучателей порошка сухого молока, %

| Аналит | V _{гв} | V _{пр} | C _{мин'} ppm | Аналит | V _{гв} | V _{пр} | C _{мин'} ppm |
|--------|-----------------|-----------------|--------------------------|--------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| Na | 2,5 | * | 19,9 | Cr | 5,4 | 6 | 1,2 |
| Mg | 1,7 | * | 22,2 | Mn | 15 | 21 | 2,8 |
| Al | 11 | 41 | 8,1 | Fe | 2,0 | 8,7 | 2,6 |
| Si | 4,7 | 29 | 6,6 | Ni | 4,0 | * | 0,8 |
| P | 1,0 | * | 9,5 | Cu | 0,9 | 12 | 0,4 |
| S | 1,8 | * | 5,7 | Zn | 0,5 | 3,9 | 1,1 |
| Cl | 0,4 | 1,7 | 20,3 | Rb | 6,7 | * | 1,6 |
| K | 1,5 | * | 7,9 | Sr | 7,9 | * | 1,8 |
| Ca | 1,6 | * | 8,8 | | | | |

* - погрешности V_{пр} для 95 % уровня доверительной вероятности незначимы

Порошки сухого молока готовили медленным просушиванием 500 мл молока при T = 60 ± 3 °C до постоянной массы с последующим тщательным истиранием в ступке. Большей частью, масса сухого остатка составляла 45–75 г. Содержание жира, которое определяли гравиметрическим методом [2], изменялось в пределах 0–40 %. Излучатели из порошка сухого молока массой 4 г прессовали под давлением 4 тонны при комнатной температуре. В табл. 3 приведены величины коэффициентов вариации, характеризующие погрешности воспроизводимости измерений интенсивности V_{гв} и пробоподготовки V_{пр} излучателей. Оценки получены при обработке результатов измерений, выполненных по схеме однофакторного дисперсионного анализа [5, 8]. Пределы обнаружения C_{мин} компонентов, оцененные по 10σ-критерию, приведены в табл. 3.

Расчет содержания элементов

Ввиду отсутствия стандартных образцов (СО) состава сухого молока для градуировки применяли СО биологических материалов растительного происхождения. В [9] с помощью расчетных интенсивностей рентгеновской флуоресценции изучено влияние неадекватности составов органической матрицы растений и молока на результаты анализа. Основной вывод сводится к следующему. Чтобы обеспечить правильность результатов безотносительно жирности молока при использовании единых градуировок

$$C_i = f_i(I_i^{\text{раст}}), \quad (1)$$

параметры которых определены с помощью СО растительных материалов, необходимо вводить поправку на содержание молочного жира C_ж. Интенсивность I_{i,мол} излучения линии элемента i, измеренную для пробы молока, предложено исправлять на содержание жира по выражению:

$$I_i^{\text{раст}} = (a_{0i} + a_{1i} \cdot C_{\text{ж}}) \cdot I_{i,\text{мол}}. \quad (2)$$

Значения параметров a_{0i} и a_{1i} для каждого элемента были определены из зависимости отношений рассчитанных интенсивностей I_{i,раст} и I_{i,мол} от C_ж (для диапазона содержания молочного жира от 0 до 30 %), аппроксимированной линейной регрессией. При аппроксимации точка пересечения осей (I_{i,раст}/I_{i,мол}, 0) фиксировалась как ответственная за воспроизведение систематического расхождения между расчетными интенсивностями для органической матрицы растительных материалов и обезжиренного молока. Выражение (2) позволяет уточнить содержания, снятые с прибора S4 Pioneer, с помощью, например, программы Excel.

Таблица 4

Коэффициенты вариации V (%), характеризующие систематические расхождения между концентрациями, полученными на S4 Pioneer и исправленными на содержание жира

| Элемент | ΔC _ж , % | | |
|---------|---------------------|-------|--------|
| | 30-20 | 20-10 | 10-5,0 |
| Na | 12,3 | 8,9 | 5,3 |
| Mg | 12,3 | 9,0 | 5,3 |
| Al | 12,2 | 8,9 | 5,3 |
| Si | 11,9 | 8,7 | 5,2 |
| P | 11,5 | 8,4 | 5,0 |
| S | 11,5 | 8,4 | 5,0 |
| Cl | 10,9 | 7,9 | 4,8 |
| K | 10,5 | 7,6 | 4,6 |
| Ca | 9,3 | 6,7 | 4,0 |
| Mn | 7,8 | 5,6 | 3,4 |
| Fe | 7,9 | 5,7 | 3,5 |
| Ni | 6,7 | 4,9 | 3,0 |
| Cu | 8,2 | 5,9 | 3,5 |
| Zn | 7,4 | 5,3 | 3,2 |
| Rb | 7,3 | 5,3 | 3,2 |
| Sr | 7,2 | 5,2 | 3,1 |
| Zr | 7,1 | 5,2 | 2,8 |

В табл. 4 приведены коэффициенты вариации (V, %), характеризующие систематические расхождения между концентрациями, снятыми с прибора S4 Pioneer и исправленными на содержание жира. Коэффициенты вариации рассчитаны для трех интервалов содержания жира (ΔC_ж,

%) : 5-10, 10-20 и 20-30. Очевидно увеличение систематической составляющей погрешности результатов анализа при увеличении содержания жира. При содержании жира более 20 % она может возрастать в 2 раза по сравнению с таковой для обезжиренного молока. На рис. 1 на примере элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe и Zn для 28 проб молока разной жирности сравниваются интервалы содержания элементов, полученные без и с учетом выражения (2). Увеличение интервалов концентраций элементов при использовании выражения (2) подтверждает рост $\Delta I / \Delta C$ для проб цельного молока вследствие учета содержания жира.

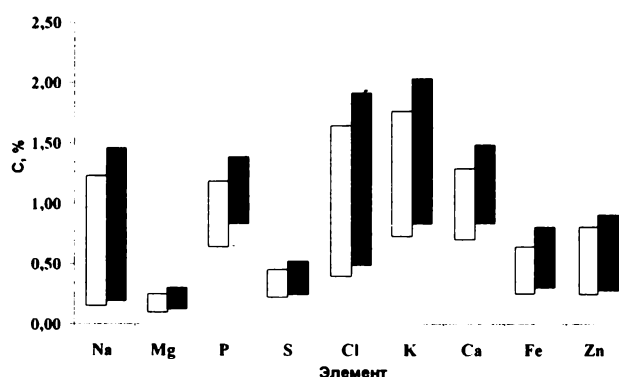


Рис.1. Диапазоны содержаний элементов C в порошках молока. Белые прямоугольники соответствуют диапазонам содержания без учета поправки на жир, черные - с учетом поправки на жир. Для Fe и Zn содержания увеличены в 100 раз

Обсуждение результатов

Для анализа порошков молока РФА начал применяться сравнительно недавно [10-12]. По этой причине, а также ввиду отсутствия СО состава порошков сухого молока, оценить правильность определения содержания элементов рекомендуемыми в [13] способами, практически невозможно. Использование для этой цели метода добавок представляется весьма проблематичным, так как из-за отсутствия знаний форм нахождения элементов в молоке и разной растворимости солей процессы взаимодействия водных растворов с живым молоком требуют самостоятельного изучения. Поэтому для иллюстрации качества результатов РФА молока мы сопоставили свои результаты с литературными данными по установленным в «живом» молоке парным корреляциям содержаний элементов [14]. В литературе стали появляться публикации по использованию таких корреляций именно с этой целью [15, 16].

В табл. 5 содержания определяемых элементов (РФА), средние для исследуемой выборки проб, сравниваются с найденными в [6, 17, 19-22, 24] для цельного коровьего молока. Все результаты пересчитаны на литр жидкого молока (1 кг). Данные [18-22, 24] получены пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией для проб молока, отобранных на специализированных фермах. Несмотря на различие использованных для анализа проб молока методов, порядки концентраций и уменьшение содер-

Таблица 5

Сравнение результатов РФА молока с литературными данными

| Элемент | РФА | Литературные данные | | | | | | |
|-----------|------|---------------------|---------------|-------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | | [2, 14] | [16] | [17] | [18] | [19] | [20] | [10] |
| Na, г/кг | 0,47 | 0,5 | 0,507±0,03 | * | * | 0,27-0,73 | * | 0,12-0,34 |
| Mg, г/кг | 0,19 | 0,13 | 0,112±0,009 | 0,165±0,038 | 0,1160,003 | 0,07-0,20 | * | 0,030,08 |
| Al, мг/кг | 2,4 | 0,3 | 0,026±0,003 | * | * | 0,01-1,18 | 0,53-4,03 | * |
| Si, мг/кг | 8,3 | 2,0 | * | * | * | 1,36-34,9 | * | * |
| P, г/кг | 1,22 | 0,92 | * | * | * | 0,59-1,95 | * | 0,14-0,72 |
| S, г/кг | 0,38 | 0,29 | * | * | * | 0,19-0,68 | * | 0,13-0,34 |
| Cl, г/кг | 0,96 | 1,1 | * | * | * | * | * | 0,30-0,83 |
| K, г/кг | 1,68 | 1,48 | * | * | * | 0,73-1,60 | * | 0,49-1,25 |
| Ca, г/кг | 1,25 | 1,22 | * | 1,40±0,32 | 1,25±0,05 | 0,56-1,98 | * | 0,29-0,92 |
| Fe, мг/кг | 4,4 | 0,7 | 0,237±0,017 | 0,13±0,02 | 0,46±0,10 | 0,05-0,75 | * | 3,66-9,79 |
| Zn, мг/кг | 4,95 | 4,0 | 3,8±0,3 | 0,51±0,16 | 3,70±0,22 | 1,98-10,9 | 0,30-0,83 | 2,01-8,85 |
| Mn, мг/кг | 0,07 | 0,06 | 0,053±0,004 | * | * | 0,001-0,05 | 0,02-0,15 | 0,04-0,09 |
| Cu, мг/кг | 0,12 | 0,12 | 0,06±0,005 | 0,38±0,12 | 0,16±0,02 | 0,015-0,18 | 0,04-0,37 | 0,33-0,40 |
| Ni, мг/кг | 0,03 | 0,02 | 0,0095±0,0013 | * | * | * | 0,06-1,75 | * |
| Sr, мг/кг | 0,83 | 0,05 | 0,675±0,022 | * | * | 0,2-1,26 | * | * |

*: информация по данному элементу в указанной ссылке отсутствует.

жания элементов в направлении $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ подобны для всех данных. Исключение составляет Fe, для которого РФА результат на порядок выше по сравнению с приведенными в других источниках. С другой стороны, интервалы содержания элементов в продуктах на основе молока в столбце [10] делают это превышение не столь настораживающим. Изучение транспорта Fe через сопряженные среды, начиная с почв в местах пастбищ, а также его форм вхождения в молоко позволит объяснить получаемые аналитические данные.

Согласно [4, 17], содержания элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, P и Zn, обуславливающих, прежде всего, пищевую и биологическую ценность молока, не выходят за установленные пределы содержания этих элементов в молочных продуктах. Повышенное содержание Si и Sr обусловлено особенностями состава почв данной местности [25].

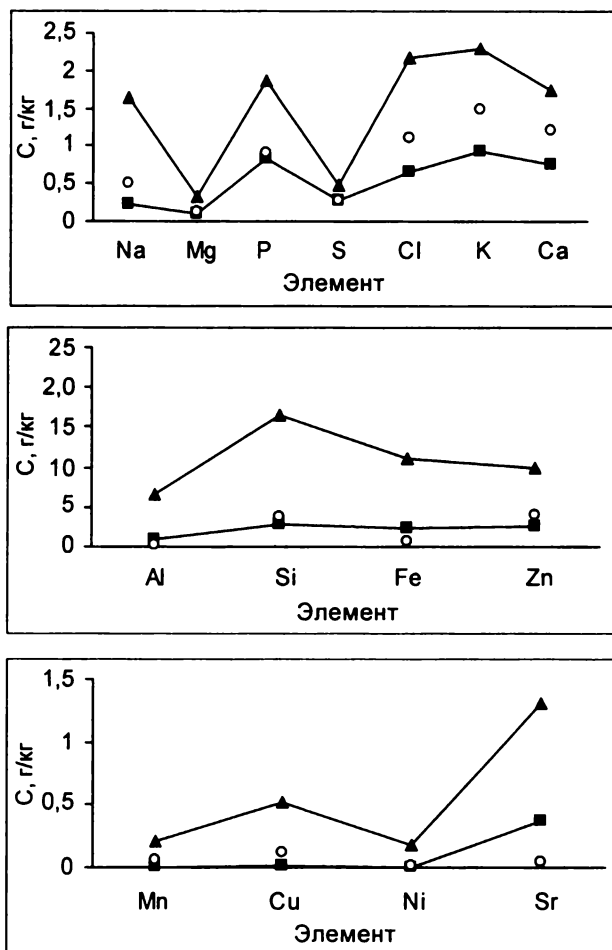


Рис. 2. Расположение литературных данных (о) в интервале C_{\min} (■) ÷ C_{\max} (▲).

На рис. 2 показано расположение данных [4, 14] в интервале $(C_{\min} \div C_{\max})$, где C_{\min} и C_{\max} есть минимальное и максимальное содержание определяемого элемента, соответственно, в исследуе-

мой партии проб. Для всех элементов, за исключением Cl, K, Ca, литературные данные лежат вблизи нижней границы коридора или ниже. Это факт не является неожиданным, так как места отбора проб в Иркутской области являются загрязненными [25].

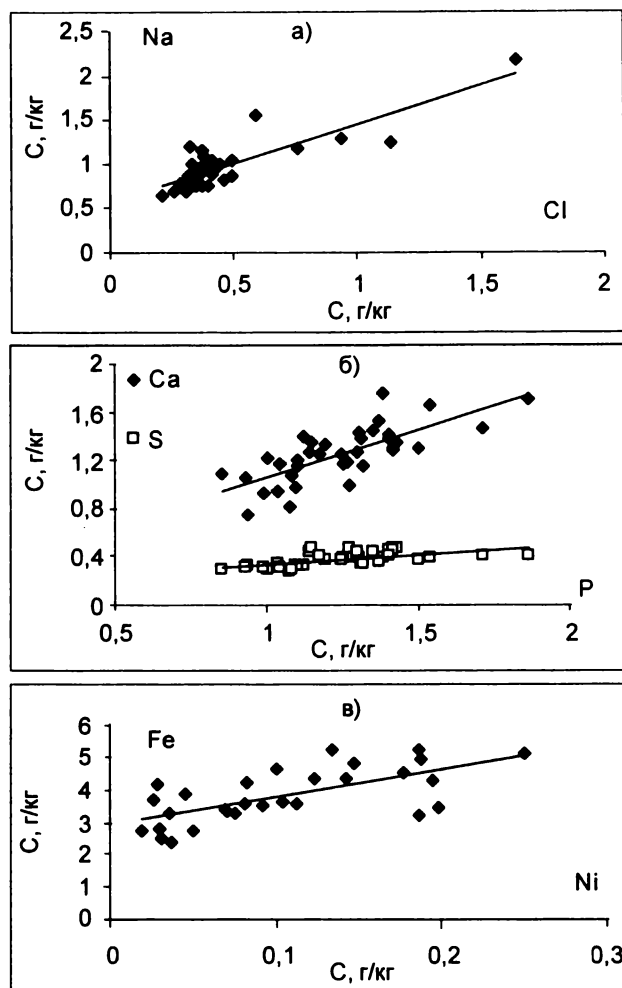


Рис.3. Корреляция между содержаниями элементов: а) Na и Cl; б) Ca, S и P; в) Fe и Ni

В [14, 19, 24] отмечается, что в «живом» молоке существует высокая корреляция между содержанием отдельных минеральных компонентов. На рис. 3 для примера приведены корреляции между содержаниями пар элементов Na-Cl, P-S, P-Ca, Fe-Ni. Пары выбраны с учётом форм нахождения элементов в молоке. Видны прямые корреляции, согласующиеся с приводимыми в литературе. В табл. 6 представлены коэффициенты корреляции, полученные по результатам РФА и взятые из ссылок, для упоминаемых в ссылках пар элементов. Близость коэффициентов корреляций очевидна. Данные, приведенные в табл. 5 и 6, а также на рис. 1 и 2, косвенно подтверждают приемлемое качество результатов РФА порошков молока.

Таблица 6
Результаты корреляционного анализа

| Пары элементов | Коэффициенты корреляции | | |
|----------------|-------------------------|-------|-------|
| | РФА | [19] | [23] |
| Al-Ni | 0,434 | * | 0,532 |
| Cu-Ni | 0,624 | * | 0,760 |
| Mn-Ni | 0,468 | * | 0,662 |
| Fe-Ni | 0,668 | * | * |
| Zn-Cu | 0,182 | 0,629 | 0,661 |
| Fe-Cu | 0,668 | 0,613 | * |
| Mn-Fe | 0,577 | 0,641 | * |
| Zn-Ca | 0,566 | 0,669 | * |
| Ca-P | 0,740 | * | * |
| S-P | 0,620 | * | * |
| Na-Cl | 0,844 | * | * |

*: соответствующая информация в указанной ссылке отсутствует.

Чтобы проиллюстрировать, какую информацию можно извлечь из результатов РФА порошков молока, в табл. 7 для разных по техногенной нагрузке мест отбора проб молока приведены средние содержания элементов и интервалы ($C_{\min} \div C_{\max}$). Для сельскохозяйственной (условно фоновых регионов) зоны в отдельные группы выделены пробы цельного и обезжиренного молока. В табл. 7 для каждого элемента выделены максимальные, средние и предельные (минимальные и максимальные) содержания в выборке. Данные табл. 7 позволяют утверждать следующее.

1. Наблюдается четкое различие в содержаниях элементов Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn, эссенциальных согласно [26], и металлов Al, Ni, Rb, Sr и Zr в пробах, отобранных в выделенных зонах. Наибольшие содержания и ($C_{\min} \div C_{\max}$) эссенциальных элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Si и Zn характерны для сельскохозяйственной зоны; элементов Fe, Mn, Cu, Ni, Sr и Rb, в техногенных условиях действующих как экотоксиканты [1], – для района г. Свирска с большими техногенными выбросами и загрязненностью почв [25]. Коррелированное понижение содержания эссенциальных элементов в пробах г. Свирска дополнительно подчеркивает неблагоприятное экологическое состояние в данном районе Иркутской области.

2. Большой размах для Al не коррелирует с техногенной эмиссией. Влияние на содержание этого элемента в молоке материалов оборудования и тары, используемой в сельской местности, отмечаемое и в литературе [6, 14], является наиболее правдоподобным объяснением отмечае-

мого факта.

3. В пробах цельного молока сельскохозяйственной зоны для большинства элементов верхние границы диапазонов ($C_{\min} \div C_{\max}$) смещены в направлении больших значений относительно таковых в обезжиренном молоке. Эта четко выраженная тенденция, которую можно интерпретировать как следствие сорбции элементов на

Таблица 7
Средние содержания и интервалы ($C_{\min} \div C_{\max}$) для проб из контрастных по техногенной нагрузке мест отбора.

| Элемент | Сельскохозяйственные районы | | Свирск |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | обезжиренное | цельное | цельное |
| | N = 12 | N = 22 | N = 6 |
| Na, г/кг | <u>0,38</u> 0,27÷0,76 | <u>0,45</u> 0,22÷1,65 | <u>0,37</u> 0,33÷0,41 |
| Mg, г/кг | <u>0,18</u> 0,11÷0,27 | <u>0,20</u> 0,13÷0,32 | <u>0,16</u> 0,12÷0,19 |
| P, г/кг | <u>1,03</u> 0,85÷1,31 | <u>1,28</u> 1,00÷1,54 | <u>1,25</u> 1,03÷1,40 |
| S, г/кг | <u>0,31</u> 0,29÷0,34 | <u>0,39</u> 0,28÷0,47 | <u>0,40</u> 0,34÷0,44 |
| Cl, г/кг | <u>0,82</u> 0,69÷1,16 | <u>0,97</u> 0,65÷2,18 | <u>0,98</u> 0,83÷1,18 |
| K, г/кг | <u>1,31</u> 1,12÷1,47 | <u>1,70</u> 0,93÷2,31 | <u>2,04</u> 1,88÷2,15 |
| Ca, г/кг | <u>1,05</u> 0,75÷1,20 | <u>1,30</u> 0,82÷1,75 | <u>1,26</u> 0,94÷1,45 |
| Al, мг/кг | <u>1,5</u> 0,9÷2,9 | <u>2,2</u> 1,2÷6,6 | <u>2,2</u> 1,2÷3,5 |
| S, мг/кг | <u>6,3</u> 2,8÷8,7 | <u>8,9</u> 5,4÷16,4 | <u>7,7</u> 4,8÷10,5 |
| Fe, мг/кг | <u>3,7</u> 2,4÷6,7 | <u>3,9</u> 2,8÷5,1 | <u>6,7</u> 3,2÷11,1 |
| Zn, мг/кг | <u>4,1</u> 3,3÷5,4 | <u>5,4</u> 3,5÷9,9 | <u>4,7</u> 2,6÷5,9 |
| Mn, мг/кг | <u>0,04</u> *÷0,08 | <u>0,07</u> *÷0,21 | <u>0,09</u> 0,04÷0,15 |
| Cu, мг/кг | <u>0,05</u> *÷0,20 | <u>0,10</u> 0,03÷0,25 | <u>0,22</u> 0,06÷0,52 |
| Ni, мг/кг | <u>0,01</u> *÷0,09 | <u>0,03</u> *÷0,09 | <u>0,08</u> 0,01÷0,18 |
| Sr, мг/кг | <u>0,38</u> 0,56÷1,14 | <u>0,45</u> 0,55÷1,44 | <u>0,56</u> 0,37÷0,82 |
| Rb, мг/кг | <u>0,38</u> 0,41÷1,47 | <u>0,45</u> 0,76÷2,22 | <u>1,24</u> 0,65÷2,45 |

Примечание: N – число проб в данной подгруппе; * отмечены содержания, ниже предела обнаружения

шариках жира при сепарировании молока [14], подтверждает корреляцию элементов с жиром, экспериментально отмеченную нами в [7].

Таблица 8

Доля содержания определяемого элемента
в обезжиренном молоке

| Элемент | п, % | Элемент | п, % |
|---------|------|---------|------|
| Na | 84 | Si | 71 |
| Mg | 90 | Fe | 95 |
| P | 78 | Zn | 76 |
| S | 80 | Mn | 57 |
| Cl | 85 | Cu | 50 |
| K | 77 | Ni | 33 |
| Ca | 81 | Sr | 84 |
| Al | 68 | Rb | 84 |

В табл. 8 приведены доли процентного содержания определяемых элементов в обезжиренном молоке п. Они рассчитаны, как отношение содержания элемента в обезжиренном молоке к его содержанию в цельном молоке. Виден разный отклик элементов на связь с жиром. Если элементы Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn и Sr почти не связаны с жиром, то содержание элементов Al, Si, Mn, Ni, Rb в обезжиренном молоке не превышает ~50%.

Отмечаемые нами тенденции не противоречат закономерностям, признаваемым в биогеохимии окружающей среды, подтверждают удовлетворительное качество результатов РФА порошков сухого молока и иллюстрируют перспективность их использования для многоплановых интерпретаций.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузубова Л.И. Элементы - экотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения / Л.И.Кузубова, О.В.Шуваева, Г.Н.Аношин // Аналит. обзор. Сер. Экология. Вып. 58. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 67 с.
- Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 343 с.
- Goff. D. Dairy chemistry and physics. University of Guelph. Электронный ресурс: <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/chem.html>.
- Hurley W. L. Minerals and vitamins. University of Guelph. Электронный ресурс: <http://www.classes.aces.uiuc.edu/AnSci308/mineralvitamin.html>.
- Пашкова Г.В. Оценка результатов неструктивного РФА проб сухого молока ограниченной массы / Г.В.Пашкова, Т.Н.Гуничева // Аналитика и контроль. 2005. № 4. С.433-439.
- Барсукова В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам // Аналит. Обзор. Сер. Экология. Вып. 47. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1997. 63 с.
- Гуничева Т.Н. Изучение распределений элементов в порошке молока и оценка их влияния на интенсивность рентгеновской флуоресценции элементов / Т.Н.Гуничева, Г.В.Пашкова, А.Л.Финкельштейн // Аналитика и контроль. 2006. № 1. С.24-31
- Гуничева Т.Н. Результаты изучения применимости способа горячего прессования для неструктивного РФА растительных материалов / Т.Н.Гуничева, Г.В.Пашкова, Е.В.Чупарина // Аналитика и контроль. 2005. № 3. С.273-279.
- Пашкова Г.В. Неструктивный РФА порошков молока. Влияние неадекватности органической матрицы стандартных образцов растительных материалов и порошков молока / Г.В.Пашкова, Т.Н.Гуничева // V Всерос. конф. по рентгеноспектр. анализ. Тез. докл. Иркутск, 2006. С. 29.
- Perring L. Wavelength-dispersive x-ray fluorescence measurement on organic matrices: application to milk-based products / L.Perring, D.Andrey // X-Ray Spectrom. 2004. V.33. P. 128-135.
- Perring L. ED-XRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products / L.Perring, D.Andrey // J. Agric. Food. Chem. 2003. V. 51, № 15. P. 4207-4212.
- Perring L. Rapid quantification of iron, copper and zinc in food premixes using energy dispersive X-ray fluorescence / L.Perring, D.Andrey, M.Dasic-Dvorzak, D.Hammer // J. food composition and analysis. 2005. V.18. P.655-663.
- МИ 2336-2002. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2004. 45 с.
- Горбатова К.К. Химия и физика молока. Учебник для вузов. СПб.: ГИОРД, 2004. 288 с.
- Rodriguez Rodriguez. Chemometric studies of several minerals in milks / E.M. Rodriguez Rodriguez, Alaejos M Sanz. and Romero C Diaz. // J. Agric. Food Chem. 1999. V.47. P.1520-1524.
- Pelaez Puerto Chemometric studies of fresh and semi-hard goat's cheeses produced in Tenerife (Canary Islands) / P.Pelaez Puerto, Baquero M. Fresno, Rodriguez E.M. Rodrigues, Martin J. Darias, Romero C. Diaz // Food Chemistry. 2004. V. 88. P. 361-366.
- Химический состав пищевых продуктов: Справ. табл. содержания пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. А.А. Покровского. М.: Пищевая промышленность. 1988. 228 с.
- Martino F.A.R. The potential of double focusing-ICP-MS for studying elemental distribution patterns in whole

- milk, skimmed milk and milk whey of different milks / F.A.R.Martino, M.L.F.Sanchez, A.Sanz-Medel // Anal. Chim. Acta. 2001. V.442. P.191-200.
19. Sikiric M. Determination of metals in cow's milk by flame atomic absorption spectrophotometry / M.Sikiric, N.Brajenovic, I.Pavlovic, J.L.Havranek, N.Plavljanic // Czech J. Abim.Sci. 2003. V.48, №11. P.481-486.
20. Del Petere V. Trace elements in cow milk sold in March Region / V.Del Petere F.Di Stanislao // Nuovi Ann. Ig. Microbiol. 1984. V.35. P.313-323.
21. Zuerera-Cosano G. Effect of processing on contents and relationships of mineral elements of milk / R.Moreno-Rojas, M.Amaro-Lopez // Food Chem. 1994. V.51. P.75-78.
22. Bano N. Trace metal studies in milk, milk products and eggs / N.Bano, M.Naeem, H.H.Khan // J. Nat. Sci. Math. 1985. V.25. P.67-74.
23. Hermansen J.E. Major and trace elements in organically or conventionally produced milk / J.E.Hermansen, J.H.Badsberg, T.Kristensen, V.Gundersen // Journal of Dairy Research. 2005. №72. P.362-368.
24. Garcia E. Trace element determination in different milk slurries / E.Garcia, M.L.Lorenzo, C.Cabrera, M.C.Lorez and J.Sanchez//J. Dairy Research. 1999. V.66. P.569-578.
25. Ломоносов И.С. Экогеохимия городов Восточной Сибири / И.С.Ломоносов, В.Н.Макаров, А.П.Хаустов и др. Якутск: Институт мерзлотоведения СО РАН, 1993. 108 с.
26. Markert B. Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems // Vegetario 1992. V.103. P.1-30.

* * * * *

DETERMINATION OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN MILK POWDERS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

G.V.Pashkova, T.N.Gunicheva

The WDXRF method is presented for determination of seventeen major and trace elements in milk powders. A simple preparation, which does not require sample decomposition or dilution, possibility of using reference standard samples of plant materials to calibrate and absence of milk fatness limitations are its main advantages. The data of flame and electrothermal atomic absorption spectrometry to be found in references, as well as correlations between mineral element pairs being inherent to living milk are applied for evaluating quality of the obtained XRF results. The availability of using milk powder XRF results for multidimensional interpretations in environment biogeochemistry is illustrated.

Keywords: cow milk; Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, XRF.